

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-115976

(43)Date of publication of application : 03.06.1986

(51)Int.Cl.

C09J 3/16
// C08L 63/00

(21)Application number : 59-236725

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 12.11.1984

(72)Inventor : KITAMURA TADASHI

OZAWA HIROSHI

KOBAYASHI HIROTAKA

TAKANO KOJI

HIKITA JIRO

(54) ADHESIVE COMPOSITION FOR STRUCTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled adhesive compsn. consisting of a specified thermoplastic elastomer and an epoxy resin, which allows quick bonding of the order of seconds and has excellent resistance to heat, cold and creeping.

CONSTITUTION: The adhesive compsn. is prepared by bonding (I) 100pts.wt. thermoplastic elastomer selected from among (A) polyesterurethane elastomer with a weight-average M.W. of 20,000W500,000 consisting of (a) a terminal OH group-contg. polyalkylene phthalate type oligo-ester obtained from a diol compd. and a dicarboxylic acid which contains 80mol% or higher aromatic dicarboxylic acid component and (b) a diisocyanate compd., (B) polyether-ester urethane elastomer with an M.W. of 20,000W500,000 consisting of the component (a), component (b) and (c) polytetramethylene glycol and (C) polyester-ether amide elastomer with an M.W. of 20,000W500,000 consisting of a terminal COOH group-contg. polyethylene phthalate type oligo-ester, component (b) and component (c), with (II) 1W40pts.wt. epoxy resin having an M.W. of 350W30,000 and containing 1.2 or more glycidyl groups in the molecule.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

AN 1986:610082 CAPLUS
 DN 105:210082
 ED Entered STN: 13 Dec 1986
 TI Adhesives
 IN Kitamura, Tadashi; Ozawa, Hiroshi; Kobayashi, Hirotaka; Takano, Koji;
 Hikita, Jiro
 PA Mitsui Petrochemical Industries, Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 19 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C09J003-16
 ICA C08L063-00
 CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 61115976	A	19860603	JP 1984-236725	19841112
	JP 05062637	B	19930908		
PRAI	JP 1984-236725		19841112		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 61115976	ICM	C09J003-16
	ICA	C08L063-00
	IPCI	C09J0003-16 [ICM,4]; C08L0063-00 [ICA,4]
	IPCR	C08L0063-00 [I,A]; C08L0063-00 [I,C*]; C09J0163-00 [I,A]; C09J0163-00 [I,C*]

AB Adhesives with excellent durability and heat and cold weather resistance comprise 1-40 parts glycidyl group-containing epoxy resin of weight-average mol. weight

(Mw) 350-30,000 and 100 parts of a polyester-polyurethane (Mw 20,000-500,000, obtained by addition polymerization of a diisocyanate and an oligoester from a diol and an aromatic dicarboxylic acid), a polyester-polyether-polyurethane [Mw 20,000-500,000, obtained by addition polymerization of the above oligoester, polytetramethylene glycol (I), and a diisocyanate], and/or a polyamide-polyester-polyether [Mw 20,000-500,000, obtained by polymerization of a CO₂H group-terminated poly(alkylene phthalate)-type oligoester, I, and a diisocyanate]. Thus, a blend of 100 parts 1,4-butanediol-di-Me terephthalate-1,6-hexanediol-2,4-TDI copolymer (Mw 132,000) and 5 parts Epikote 1001 was cast on a Teflon sheet to give a 100-130-μ film, which was pressed between 0.5-mm steel plates to give a laminate with peel strength 2.5 kg/in. and shear peel strength 80 kg/cm² (70°).

ST polyester polyurethane epoxy resin adhesive

IT Epoxy resins, uses and miscellaneous

RL: USES (Uses)

(urethane polymer blends, adhesives, heat- and cold weather-resistant)

IT Adhesives

(cold- and heat-resistant, epoxy resin-urethane polymer blends as)

IT Urethane polymers, uses and miscellaneous

RL: USES (Uses)

(polyester-, epoxy resin blends, adhesives, heat- and cold weather-resistant)

IT	61987-75-5	105288-18-4	105288-19-5	105288-20-8	105288-21-9
	105288-22-0	105288-23-1	105305-40-6	105305-41-7	105305-42-8
	105305-43-9	105305-44-0	105305-45-1	105305-46-2	

RL: USES (Uses)

(epoxy resin blends, adhesives, heat- and cold weather-resistant)

IT 25068-38-6 84136-84-5 84740-39-6

RL: USES (Uses)

(urethane polymer blends, adhesives, heat- and cold weather-resistant)

adhesive
w/ 84740-39-6

RN 84740-39-6 REGISTRY

ED Entered STN: 16 Nov 1984

CN 2-Oxepanone, polymer with (chloromethyl)oxirane and 4,4'-(1-methylethylidene)bis[phenol] (9CI) (CA INDEX NAME)

OTHER CA INDEX NAMES:

CN Oxirane, (chloromethyl)-, polymer with 4,4'-(1-methylethylidene)bis[phenol] and 2-oxepanone (9CI)

CN Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene)bis-, polymer with (chloromethyl)oxirane and 2-oxepanone (9CI)

OTHER NAMES:

CN Bisphenol A-ε-caprolactone-epichlorohydrin copolymer

CN Epichlorohydrin-bisphenol A-caprolactone copolymer

CN Placel G 402

CN Placel G 702

DR 131825-99-5, 101179-32-2, 105187-97-1

MF (C15 H16 O2 . C6 H10 O2 . C3 H5 Cl O)x

CI PMS, COM

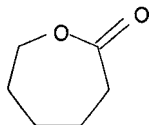
PCT Epoxy resin, Polyester, Polyester formed

LC STN Files: CA, CAPLUS, USPATFULL

CM 1

CRN 502-44-3

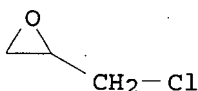
CMF C6 H10 O2



CM 2

CRN 106-89-8

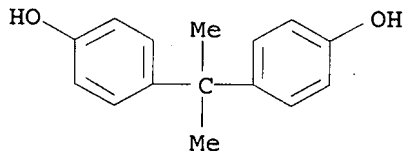
CMF C3 H5 Cl O



CM 3

CRN 80-05-7

CMF C15 H16 O2



28 REFERENCES IN FILE CA (1907 TO DATE)

11 REFERENCES TO NON-SPECIFIC DERIVATIVES IN FILE CA

28 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1907 TO DATE)

spec., p. 28, line 28

DERWENT-ACC-NO: 1986-180893

DERWENT-WEEK: 198628

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Structural adhesive compsn.- contg. thermoplastic elastomer and epoxy! resin

PATENT-ASSIGNEE: MITSUI TOATSU CHEM INC[MITK]

PRIORITY-DATA: 1984JP-0236725 (November 12, 1984)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
<u>JP 61115976 A</u>	June 3, 1986	N/A	019	N/A
JP 93062637 B	September 8, 1993	N/A	018	C09J 163/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 61115976A	N/A	1984JP0236725	November 12, 1984
JP 93062637B	N/A	1984JP-0236725	November 12, 1984
JP 93062637B	Based on	JP 61115976	N/A

INT-CL (IPC): C08L063/00, C09J003/16 , C09J163/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 61115976A

BASIC-ABSTRACT:

Compsn. comprises (A) 100 pts.wt. thermoplastic elastomer; and (B) 40 pts.wt. epoxy resin. Elastomer (A) is (A1) polyester urethane elastomer having Mw 20,000-500,000 (A2) polyetherester urethane elastomer having Mw 20,000-500,000 and/or (A3) polyesterether amide elastomer having Mw 20,000-500,000.

Cpd. (A1) is produced by addn. reacting (a1) diisocyanate with (a2) hydroxy-terminated polyalkylene phthalate series oligo ester produced by reacting diol with dibasic acid component, 8 mol. % or more of which is aromatic dicarboxylic acid, and which has average degree of polymerisation 2-50. Cpd. (A2) is produced by addn. reacting (a2) polytetramethylene glycol and diisocyanate. Cpd. (A3) is produced by reacting carboxyterminated poly-alkylene phthalate series oligoester produced by carboxylating the terminal OH gp. in (a2), polytetramethylene glycol and diisocyanate cpd. Resin (B) has mw. 350-30,000 and contains 1.2 or more glycidyl gps. in ave. per molecule.

USE/ADVANTAGE - Compsn. has good thermoresistance, cold resistance, durability and creep resistance. It is useful for bonding metallic material, between metallic material and plastic material, glass, cloth wood, etc..

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: STRUCTURE ADHESIVE COMPOSITION CONTAIN THERMOPLASTIC ELASTOMER POLYEPOXIDE RESIN

DERWENT-CLASS: A28 A81 G03

CPI-CODES: A05-A01E3; A05-E01D1; A05-E07; A05-G02; A05-G03; A05-H01; A07-A03A; A07-A03B; A07-A03C; A12-A05C; A12-A05E; A12-A05F; G03-B02E; G03-B02E2; G03-B02E3;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0004 0010 0013 0037 0218 0231 1279 1282 1283 1288 1296 1297 1317

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-115976

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)6月3日

C 09 J 3/16
// C 08 L 63/007102-4J
6946-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全19頁)

⑭ 発明の名称 構造用接着剤組成物

⑯ 特 願 昭59-236725

⑰ 出 願 昭59(1984)11月12日

⑱ 発 明 者 北 村 正 平塚市岡崎2679番地
 ⑱ 発 明 者 小 沢 宏 伊勢原市沼目377の23
 ⑱ 発 明 者 小 林 弘 卓 横浜市戸塚区飯島町2070
 ⑱ 発 明 者 高 野 弘 二 横浜市戸塚区飯島町2070
 ⑱ 発 明 者 疋 田 次 郎 横浜市戸塚区中野町1071の2
 ⑲ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明 細 書

1. 発明の名称

構造用接着剤組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (A) 下記(イ)、(ロ)または(ハ)より選ばれた1種以上より成る熱可塑性エラストマー100重量部と

(イ) ジオール化合物と、少なくとも全二塩基酸成分に占める芳香族ジカルボン酸成分の割合が80モル%以上からなる芳香族主体ジカルボン酸とから得られる重量平均重合度が2～50の範囲にある末端ヒドロキシル基を有するポリアルキレンフタレート系オリゴエステルとジイソシアナート化合物を付加反応してなる重量平均分子量が20,000～500,000のポリエステルウレタンエラストマー

(ロ) 前記末端ヒドロキシル基を有するポリアルキレンフタレート系オリゴエステルとポリテトラメチレングリコールとジイソシアナート化合物を付加反応してなる

重量平均分子量が20,000～500,000のポリエーテルエステルウレタンエラストマー

(ハ) 前記末端ヒドロキシル基を有するポリアルキレンフタレート系オリゴエステルの末端ヒドロキシル基をカルボキシル化して得られる末端カルボキシル基を有するポリアルキレンフタレート系オリゴエステルとポリテトラメチレングリコールとジイソシアナート化合物を反応してなる重量平均分子量が20,000～500,000のポリエステルエーテルアミドエラストマー

(ニ) 重量平均分子量が350～30,000の範囲であり、且つ分子中に平均で1.2ヶ以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂1～40重量部

からなる構造用接着剤組成物。

(2) (A) のエラストマー100重量部に対し(C)としてシランカップリング剤1～5重量部を含有

する特許請求の範囲第1項記載の構造用接着剤組成物。

- (3) ジオール化合物がエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4ブタンジオール、1,5ペンタンジオール、1,6ヘキサンジオール、3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサ(5,5)ウンデカンより選ばれた1種以上である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の構造用接着剤組成物。
- (4) 芳香族主体のジカルボン酸がジメチルテレフタル酸、テレフタル酸またはイソフタル酸である特許請求の範囲第3項記載の構造用接着剤組成物。
- (5) ポリテトラメチレングリコールの重量平均分子量が400~3,000である特許請求の範囲第4項記載の構造用接着剤組成物。
- (6) 末端カルボキシル基を有するポリアルキレンフタレート系オリゴエステルが末端ヒドロキシル基を有するポリアルキレンフタレート系

オリゴエステルに無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水メチルナジック酸又はアジピン酸より選ばれた1種以上のジカルボン酸を反応させたものである特許請求の範囲第1項又は第2項記載の構造用接着剤組成物。

- (7) ジイソシアナート化合物が2,4及び/又は2,6トリレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、水添メタキシリレンジイソシアナート、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナートの単独もしくは2種以上の混合物である事を特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の組成物。

3.発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、秒単位で接着可能な、かつ耐熱性、耐寒性および耐久性に秀れた新規な構造用接着剤

組成物に関する。

従来の技術

秒単位で接着可能な接着剤としては、 α -シアノアクリレートで代表される接着剤があるが、耐熱性、耐寒性および耐衝撃性に劣り、構造用接着剤として使用するには信頼性に欠ける。一方、秒単位で接着可能な接着剤として熱可塑性エラストマーより成るいわゆるホットメルト接着剤があるが、耐熱性に乏しくガラス転移温度以上で長時間応力を加えるとクリープするものが多く、低温から高温までの幅広い環境下でバランスのとれた耐久性の高い接着剤がなく、これらの欠点が許容される用途、例えば布や木材などの接着のみに用いられているのが実情である。ホットメルト接着剤を用いて上記欠点を解決する試みとして加熱硬化樹脂をブレンドしたりする方法が提案されているが、いずれも加熱硬化時間が過酷で長時間を必要とし、秒単位の接着では上記の欠点を解決するまでに至っていない。例えばナイロン-エポキシ接着剤が良く知られているが、加熱硬化時間が数十

分必要であり、生産性が悪く大きな障害となっている。又、不定形(非晶質)な飽和ポリエステルエラストマーのフィルム上にエポキシ樹脂を薄く塗付するか、あらかじめ被着体の表面にプライマーとして塗付するなどの方法によれば、常態でのT型剥離強度は十分高い値が得られるが(第11回接着研究発表会要旨集P9(1973))、前記した秒単位の接着が可能ではなく、かつ熱的強度、耐久性、耐クリープ性などの重要な要求性能を十分解決していない。

発明が解決しようとする問題点

本発明は前記した要望、即ち秒単位で接着可能でありかつ耐熱性、耐寒性および耐久性、耐クリープ性に優れた構造用接着剤を得ることにある。

問題点を解決するための手段

本発明者は、鋭意検討した結果、特定された熱可塑性エラストマーと特定されたエポキシ樹脂とを併用することによって本発明の目的が達成される事を見出して本発明を達成した。

即ち、本発明は、

(A) 下記(イ)、(ロ)または(ハ)より選ばれた1種以上より成る熱可塑性エラストマー100重量部と

(イ) ジオール化合物と、少なくとも全二塩基酸成分に占める芳香族ジカルボン酸成分の割合が80モル%以上からなる芳香族主体ジカルボン酸とから得られる重量平均重合度が2～50の範囲にある末端ヒドロキシル基を有するポリアルキレンフタレート系オリゴエステルとジイソシアナート化合物を付加反応してなる重量平均分子量が20,000～500,000のポリエステルウレタンエラストマー

(ロ) 前記末端ヒドロキシル基を有するポリアルキレンフタレート系オリゴエステルとポリテトラメチレングリコールとジイソシアナート化合物を付加反応してなる重量平均分子量が20,000～500,000のポリエーテルエステルウレタンエラストマー

(ハ) 前記末端ヒドロキシル基を有するポリアルキレンフタレート系オリゴエステルの末端ヒドロキシル基をカルボキシル化して得られる

イソフタル酸、テトラクロル無水フタル酸、テトラクロルテレフタル酸、無水フタル酸、オルソフタル酸、の如き、フタル酸類、フタル酸のアルコールのエステル類、及びフタル酸無水物類、ナフタリン-1,5-ジカルボン酸、ナフタリン-2,6-ジカルボン酸、ジフェニル-m,m'-ジカルボン酸、ジフェニル-p,p'-ジカルボン酸、ジフェニルメタン-m,m'-ジカルボン酸、ジフェニルメタン-p,p'-ジカルボン酸等の如き、芳香族二塩基酸成分や、必要であれば全二塩基酸成分中20モル%未満のコハク酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの如き、脂肪族二塩基酸成分と、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、デカメチレングリコール、3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサ(5,5)ウンデカン(以下スピログリコ

末端カルボキシル基を有するポリアルキレンフタレート系オリゴエステルとポリテトラメチレングリコールとジイソシアナート化合物を反応してなる重量平均分子量が20,000～500,000のポリエステルエーテルアミドエラストマー

(B) 重量平均分子量が350～30,000の範囲であり、且つ分子中に平均で1.2ヶ以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂1～40重量部からなる構造用接着剤組成物である。

本発明に於いて(A)成分の中のポリエステル鎖長部分である両末端にヒドロキシル基を有するポリアルキレンフタレート系オリゴエステル(以下単に末端ヒドロキシル化オリゴエステルと呼ぶ)は、以下に示す様な方法で得ることが出来る。なお本発明においてはカルボキシル基とは酸無水物基およびエステル基を含むものとする。

即ち、少なくとも全二塩基酸成分に示める芳香族ジカルボン酸の割合が80モル%以上となる様に、例えばテレフタル酸、テレフタル酸ジメチル、

ールと略称)等の如きジオール化合物とを従来公知の方法、すなわち脱水縮合又はエステル交換反応(以下エステル化と呼ぶ)で反応させることにより容易に得ることが出来る。この際、オリゴエステルの重量平均重合度が2～50の範囲となる様、一般的には前記芳香族主体の二塩基酸成分に対するジオール化合物のモル比を過剰にして反応する。特に好ましくは前記末端ヒドロキシ^{IV}化オリゴエステルの重量平均重合度で4～20の範囲となる様にする事が好ましい。

具体的には末端ヒドロキシル化オリゴエステルを得る方法として1段法などの方法であってもよく、又例えば初期の反応でカルボキシル基末端オリゴエステルを合成した後、さらに前記の有機ジオール化合物を加えてエステル化して末端ヒドロキシル化オリゴエステルとする方法であってもよい。

又、末端ヒドロキシル化オリゴエステルを得る別の方法として、テレフタル酸又はイソフタル酸とエチレンオキシドやプロピレンオキシド又

はテトラヒドロフランを開環付加した後、二塩基酸や芳香族二塩基酸と、必要であればジオール化合物とエステル化反応してもよい。

また、エステル化反応に際して溶剤の存在下に行なうことは二塩基酸成分の昇華析出防止の意味からも好ましく、特に制約はない。

いずれの方法でも反応を十分完結させて反応終了時の酸価の測定によって理論値との対比から反応率を算出し、カルボキシル基基準又はヒドロキシル基基準の反応率が95%以上、好ましくは98%以上となる様にする。

又、末端ヒドロキシル化オリゴエステルは、本発明の接着剤の耐熱性、耐クリープ性を一段と向上させる意味からポリエステル鎖長部分が結晶性を発揮出来るように結晶性を維持させる事は大いに好ましく、すなわち芳香族二塩基酸^{の全塩基酸}に占める割合が80モル%以上が良好で90モル%^{以上}が特に好ましい。又芳香族二塩基酸の全二塩基酸に占める割合が80モル%以上でかつ芳香族二塩基酸がすべてパラおよび/又はメタ置換体であることは極

50を超えると耐寒性、耐衝撃性が低下して不適当である為であり、 n は2~50の範囲で、4~20の範囲が好ましい。

なお本発明の末端ヒドロキシル化オリゴエステルの重量平均重合度とは樹脂の重量平均分子量を求め、その値から算出されるポリマー1分子中の平均エステル結合数の $1/2$ の値で表わしたものとす。

本発明において(A)成分のうち(i)ポリエステルウレタンエラストマーとは、末端ヒドロキシル化オリゴエステルとジイソシアナート化合物、例えば2,4-トリレンジイソシアナート及び/又は2,6-トリレンジイソシアナート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、4,4'-水添ジフェニルメタンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、メタフェニレンジイソシアナート、パラフェニレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、水添キシリレンジイソシアナート、ナフチレンジイソシアナート、メタ及び/又はパラ置換- α, α'

めて特に好ましい。ここでいう結晶性とは、ポリマーを形成しているポリマー鎖が一定に配列した配位集合状態を少なからず有している状態であって、一般的には常温で単独で不透明ないし半透明である状態であり、X線回折等の方法により結晶性の有無は容易に判定される。

本発明において末端ヒドロキシル化オリゴエステルを合成する際使用するジオール化合物の分子量を全て305以下とすることは、得られる熱可塑性エラストマーの剛性物性を発揮するポリエステル鎖長部分の耐熱性及び剛性力が高く保持されることから好ましい。

本発明において末端ヒドロキシル化オリゴエステルの合成する際使用する二塩基酸化合物の分子量を全て350以下とすることは、得られる熱可塑性エラストマーの耐熱性と流動性のバランスが良好となることから好ましい。

本発明において末端ヒドロキシル化オリゴエステルの重量平均重合度 n を2~50の範囲としたのは、 n が2未満では樹脂の靱性が低下し、 n が

α, α' -テトラメチルキシリレンジイソシアナート等から選ばれた1種以上を反応させたものであり、特に反応温度を限定するものではないが、当該末端ヒドロキシル化オリゴエステルの融点近くの温度、好ましくは100~180℃で反応させて得られる重量平均分子量2~50万、好ましくは5~30万の熱可塑性又は結晶性熱可塑性エラストマーである。

使用する末端ヒドロキシル化オリゴエステルと前記ジイソシアナート化合物の使用割合は、使用する末端ヒドロキシル化オリゴエステルの平均分子量を知り、理論当量比を算出して目的の分子量となる様にするのが一般的であり、好ましくは末端ヒドロキシル化オリゴエステルと前記ジイソシアナート化合物の当量比が1:0.9~1:1.1が好ましい。

特に前記ジイソシアナート化合物としてトリレンジイソシアナート(2,4及び/又は2,6トリレンジイソシアナート)、イソホロンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、水添メタ

キシリレンジイソシアナート、メタ及び／又はパラ置換- $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナートの単独もしくは2種以上の混合物を用いて得る事が極めて特に好ましい。

末端ヒドロキシル化オリゴエステルをウレタン化することにより非晶質部分が形成され、接着剤の可撓性が向上し、耐寒性、耐衝撃性、機械的強度全般の向上がなされる。

本発明において(A)成分のうち(B)ポリエーテルエステルウレタンエラストマーとは、末端ヒドロキシル化オリゴエステルと重量平均分子量が400~3,000、好ましくは500~1,500のポリテトラメチレングリコール(以下PTMGと略称する)とジイソシアナート化合物、例えば2,4-トリレンジイソシアナート及び／又は2,6-トリレンジイソシアナート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、4,4'-水添ジフェニルメタンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、ヘキ

ンジイソシアナート(2,4及び／又は2,6トリレンジイソシアナート)、イソホロンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、水添メタキシリレンジイソシアナート、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアナート(メタ位及び／又はパラ位)、ヘキサメチレンジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナートの単独もしくは2種以上の混合物を用いて得る事が極めて特に好ましい。

上記の様なポリエーテル鎖長部分が導入されることで、接着剤の可撓性、耐衝撃性、耐候性、耐寒性、機械的強度全般の向上がなされる。

本発明において(A)成分のうち(C)ポリエステルエーテルアミドエラストマーとは次のようにして得たものである。まず末端ヒドロキシル化オリゴエステルをさらに分子量210以下の例えばコハク酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸等の脂肪族二塩基酸や、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸等の二塩基酸無水物と反応させて末端カルボキシル化オリゴエステルを得る。次いで

サメチレンジイソシアナート、メタフェニレンジイソシアナート、パラフェニレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、水添キシリレンジイソシアナート、ナフチレンジイソシアナート、メタ及び／又はパラ置換- $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアナート等から選ばれた1種以上とを同時に反応させたものである。あるいは又、あらかじめ前記PTMGもしくは末端ヒドロキシル化オリゴエステルのいずれかを過剰当量の前記ジイソシアナート化合物と反応させてプレポリマーとなした後、該プレポリマーまたは該プレポリマーと前記ジイソシアナート化合物との混合物に残余の末端ヒドロキシル化オリゴエステル又はPTMGを加えて反応を完結したものでよい。これらのポリエーテルエステルウレタンエラストマーは最終的に重量平均分子量が2~50万、好ましくは5~30万の熱可塑性又は結晶性熱可塑性ブロック型ポリエーテルエステルウレタンエラストマーである。

特に前記ジイソシアナート化合物としてトリレ

この末端カルボキシル化オリゴエステルと重量平均分子量が400~3000、好ましくは500~1500のPTMGとジイソシアナート化合物例えば2,4-トリレンジイソシアナート及び／又は2,6-トリレンジイソシアナート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、4,4'-水添ジフェニルメタンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、メタフェニレンジイソシアナート、パラフェニレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、水添キシリレンジイソシアナート、ナフチレンジイソシアナート、メタ及び／又はパラ置換- $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアナート等から選ばれた1種又は2種以上、特に好ましくはトリレンジイソシアナート(2,4及び／又は2,6トリレンジイソシアナート)、イソホロンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、水添メタキシリレンジイソシアナート、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアナート(メタ位及び／又はパラ位置換体)、

ヘキサメチレンジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナートの単独もしくは2種以上の混合物とを同時に反応させたものである。あるいは又、あらかじめ前記PTMGと前記ジイソシアナート化合物を反応させて末端ジイソシアナートのプレポリマーとなし、このプレポリマー又はこのプレポリマーと前記ジイソシアナート化合物の混合物に前記末端カルボキシル化オリゴエステルを反応させたものでもよい。これらのポリエステルエーテルアミドエラストマーの重量平均分子量は2~50万の範囲、好ましくは5~30万の熱可塑性エラストマーであることが好ましい。

本発明に於ける前記(i)~(v)のエラストマーの例としては次のようなものがある。

(i)の例——芳香族二塩基酸とエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4ブタンジオール、1,5ペンタンジオール、1,6ヘキサジオール、スピログリコールの1種以上を縮合反応させて得られる末端ヒドロキシル化ポリアルキレンフタレートとジイソシアナートとを付加反応させてなる熱可塑性ポリエステル

リエーテルエステルウレタンエラストマー。

(ii)の例——末端ヒドロキシル化ポリアルキレンフタレートをさらに無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水メチルナジック酸又はアジピン酸を反応させて得た末端カルボキシル化ポリアルキレンフタレートと、あらかじめ重量平均分子量400~3,000のPTMGとジイソシアナートを反応させてなる末端ジイソシアナートプレポリマーまたは該プレポリマーとジイソシアナートとの混合物とを付加縮合反応させて得られる熱可塑性ポリエステルエーテルアミドエラストマー。

本発明に於ける熱可塑性エラストマーの重量平均分子量を2~50万としたのは熱可塑性エラストマーの重量平均分子量が2万未満では樹脂の剛性、耐熱性が不足することから不適当であり、熱可塑性エラストマーの重量平均分子量が50万をこえると加熱接着時の流動性に欠け接着被着体への濡れ特性が問題となり、十分な接着強度が得られないからである。

又、本発明に於ける(A)成分である熱可塑性エラ

ルウレタンエラストマー。このうち特に好ましい例はジメチルテレフタル酸、テレフタル酸又はイソフタル酸の1種以上と、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4ブタンジオール、1,5ペンタンジオール、1,6ヘキサジオール、スピログリコールの1種以上を縮合反応させて得られる末端ヒドロキシル化ポリアルキレンフタレートとジイソシアナートとを付加反応させてなる結晶性熱可塑性ポリエステルウレタンエラストマーである。

(iii)の例——ジメチルテレフタル酸、テレフタル酸又はイソフタル酸の1種以上とエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4ブタンジオール、1,6ヘキサジオール及びスピログリコールの単独もしくは2種以上の混合物を縮合反応させて得られる末端ヒドロキシル化ポリアルキレンフタレートと、あらかじめPTMGとジイソシアナートを反応させてなる末端ジイソシアナートプレポリマーまたは該プレポリマーとジイソシアナートとの混合物とを付加反応してなる熱可塑性ポ

ストマーの最終末端基としてはヒドロキシル基、カルボキシル基、イソシアナート基として良く、両末端基が同じでも違って良く、特に限定するものではない。(A)成分である熱可塑性エラストマーを反応させて得る際には、各反応工程に於いて無溶媒下または不活性でオリゴエステル等を溶解可能な有機溶媒下でも良く、有機溶媒を使用した場合は溶媒を減圧除去するか、生成する(A)成分を溶解しない溶媒中に析出、沈殿せしめ、乾燥する等の方法を用いることも出来る。

本発明の(A)成分を得る際、以下に示す触媒や公知の触媒、反応促進剤および安定剤を使用しても良く、例えばエステル化又はエステル交換触媒としてスズ、鉛、亜鉛、コバルト、チタンなどの有機化合物、およびアルカリ金属、アルカリ土類金属などの化合物が用いられ、特にチタン化合物の使用が好ましい。ウレタン化触媒としては、有機錫、有機鉛、アルキルベンゼンスルホン酸、塩化マグネシウム、塩酸、リン酸、有機リン酸エステル(アルキルフォスフェート)、第3級アミン

等の反応促進剤が好ましい。アミド化触媒としては第3級アミン、ナトリウムアルコラート、カリウムアルコラート等が好ましい。安定剤として例えば有機リン化合物、ヒンダードフェノール化合物等を適宜使用することが好ましい。

本発明に於ける(因)成分であるエポキシ樹脂とは、重量平均分子量450以上30,000以下の範囲にある分子中に少なくとも平均1.2ヶ以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂であって、例えばビスフェノールA又はビスフェノールFとエピクロロヒドリンから誘導される比較的高分子のビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラックフェノールとエピクロロヒドリンから誘導されるノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA又はビスフェノールFにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後エピクロロヒドリンを反応させて得られる脂肪族エポキシ樹脂やその他上記エポキシ樹脂にさらにポリオキシカルボン酸やブチルラクトン、カプロラクトンなどを開環付加させて分枝状にグラフトした可撓性付与エポキ

シとは、 α -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 α -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル)- α -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル)- α -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 α -クロロプロピルトリメトキシシラン、 α -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、N- β (N-ビニルベンジルアミノエチル)- α -アミノプロピルメチルトリメトキシシラン塩酸塩などが代表的であり、

(A)の熱可塑性エラストマー100重量部に対し1~5重量部使用することが好ましい。5重量部以上加えても接着強度低下は認められないが接着剤が発泡したりするので好ましくない。

(C)のシランカップリング剤を使用する事で、主に金属に対する著しい接着強度の信頼性、すなわち長期にわたる耐候性、耐水性、耐湿性、耐衝撃性などの向上が認められる。

又、本発明において熱可塑性エラストマー(A)、エポキシ樹脂(B)及びシランカップリング剤(C)の他

シ樹脂、末端カルボキシル基又はアミノ基を有するニトリル-ブタジエンゴムをあらかじめ前記エポキシ樹脂とプレクッキングしたり、アクリルゴムを一定の大きさに安定に分散したゴム強化エポキシ樹脂が代表的である。ここでエポキシ樹脂の重量平均分子量が450以上、30,000以下としたのは、平均分子量が450以下では接着剤が極めて軟化しやすく耐熱性に劣り、又平均分子量が30,000以上では前記(A)との相溶性が極めて不良となり効果が著しくそこなわれるからである。

本発明に於ける(因)のエポキシ樹脂の効果としては、(A)成分100重量部に対し1~40重量部使用することにより、理由は不明だが極めて優れた接着性能を発揮する。本発明者らはおそらく(因)成分であるエポキシ樹脂が(A)成分である熱可塑性エラストマーの架橋剤としての効果や各種金属又はプラスチック材料等の被着体への濡れ特性の向上、親和性の向上、グラフト点の生成効果などに依って優れた接着性能が生ずるものと考えている。

又、本発明において(C)のシランカップリング剤

にすでに公知の潜在性エポキシ硬化剤(D)、エポキシ硬化促進剤(E)を併用してさしつかえなく、特に耐熱性の向上を図る目的で使用することは好ましい。すなわち潜在性エポキシ硬化剤(D)としては、公知のジシアンジアミドやアジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、ドデカン酸ジヒドラジドなどのジヒドラジド化合物、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、ドデカンジカルボン酸、BF₃・アミン錯体、イミダゾール類及びこの誘導体、ユレヤ樹脂などの1種以上を、エポキシ樹脂(B)100重量部に対し1~25重量部使用することも、又、エポキシ硬化促進剤(E)として3- α -クロロフェニル-1,1-ジメチル尿素、3,3'- α -ジクロロフェニル-1,1-ジメチル尿素やトリス(N,N'-ジメチルアミノメチル)フェノール、ジメチルベンジルアミンなどの3級アミン又はその錯体などをエポキシ樹脂(B)100重量部に対し1~5重量部使用することも出来る。

本発明における構造用接着剤の形態は、フィル

ム状、粉状、ペレット状、場合によっては良溶媒となる有機溶媒に溶解するなどの液状物であっても良く特に制約はない。

本発明における構造用接着剤を、混合機能を有するホットメルトアプリーケーターなどを用いて使用する直前に加熱混合して使用したりしても良く、使用方法や塗付方法に特に制約はない。

本発明における構造用接着剤中に、公知の充填剤、顔料、溶剤、安定剤、酸化防止剤、チクソ剤、可塑剤等をあらかじめ混合使用してさしつかえない。

本発明における構造用接着剤の配合方法は、特に制約はないが一括加熱溶融ブレンドしたり、あらかじめ熱可塑性エラストマー(A)を溶解しておきエポキシ樹脂(B)及びシランカップリング剤(C)を、場合により潜在性エポキシ硬化剤(D)、エポキシ硬化促進剤(E)を一括又は順次添加ブレンドしたりして得ることも良く、たとえば押出し機を用いて出来るだけ低温(100~200℃)下で配合押し出しすることなどが好ましい。

部分散状態になっていたりしても何らさしつかえず、接着加熱圧縮時に接着剤が相互に溶解混合しあって反応するような接着加工方法を適宜採用すればよい。

又、本発明の構造用接着剤を使用する条件には特に制約はないが、接着剤層の厚みが20~300 μ m、好ましくは30~150 μ mとなる様にし、被着体表面温度が150~300℃の温度で、特に好ましくは180~250℃の温度範囲で3秒から60秒間軽く圧縮した後、そのまま放冷又は急冷すれば良く、加熱装置等に特に限定はないが、接着加熱昇温速度が早く取れる高周波加熱接着装置を用いると、常温から目的の温度まで1~3秒で到達することが出来、生産性の重視される用途では3~30秒以内で接着が完了することから好ましい。

作 用

本発明の接着剤組成物は金属材料、塗装、プレコート鋼板、プラスチック鋼板、セラミック、ガラス、布、木材等の被接着体の接着剤として用い

又、良溶媒中であらかじめ熱可塑性エラストマー(A)を溶解させた後、エポキシ樹脂(B)、好ましくはシランカップリング剤(C)を、必要に応じて潜在性エポキシ硬化剤(D)、エポキシ硬化促進剤(E)を添加し、減圧下で溶剤を除去したり、熱可塑性エラストマー(A)及びエポキシ樹脂(B)の貧溶媒中に押出したりして乾燥して得ることも出来る。

又、熱可塑性エラストマー(A)をあらかじめ適当な方法でフィルム、粉体、ペレット状とした後、エポキシ樹脂(B)、シランカップリング剤(C)を、必要に応じて潜在性エポキシ硬化剤(D)、エポキシ硬化促進剤(E)を含む混合物の必要量を塗付したりしたのであっても良く、又、接着をしようとする被着体表面に先に必要量のエポキシ樹脂(B)、シランカップリング剤(C)を、必要に応じて潜在性エポキシ硬化剤(D)、エポキシ硬化促進剤(E)を含む混合物を塗付した後、熱可塑性エラストマー(A)をはさみこんで加熱接着するといった配合と接着方法を兼用する方法で使用することも良い。好ましくは接着剤層が均一になっている事が望ましいが、一

た場合、秒単位でこれらを接着することができ、かつ耐熱性、耐寒性、耐久性、耐クリープ性に優れているため、構造用の接着剤として好適である。

以下に本発明に関する製造例、実施例を示すが、特に本発明を限定、制約するものではない。以下に示す本発明に関する製造例、実施例、比較例中の部又は%とはそれぞれ重量部、重量%を意味する。

以下の実施例、比較例に於いて用いた接着方法および測定法は次のとおりである。

① 接着方法

a). 熱板法；

一定温度条件に設定されたテフロン被覆熱板を用意し、被着試験片2枚を乗せて加温した状態にし、所定温度になった状態で接着剤を試験片の一方に乗せ、ただちにもう一方の試験片をかさね合せて一定時間約0.5~5kg/cm²の荷重下で熱圧縮して取り出しチョウクリップで圧縮したまま水中で急冷する。

b). 高周波加熱法；

200V, 5KW, トランジスタインバータ方式による出力周波数25KHzの発振装置と銅パイプをコイル状(試験片がその中心に位置する様に)にまかれた加熱誘導コイルを持つ高周波加熱装置(島田理化工業社製品、型式HAD-502H)を用いて圧縮治具としてテフロン製の成型された治具を準備し、あらかじめ試験片の間に接着剤をはさんで前記専用治具で試験片がずれない様に固定したのち、治具ごとコイルの中心に位置する様設置する。

3段出力調整器を内蔵している前記高周波加熱装置のそれぞれの出力を目的の温度条件となる様にセットし、(あらかじめ熱伝対を用いて試験片の発熱状態を各調整ダイヤルとの関係から求めておく方が好ましい)、発振ボタンを作動して誘導コイル上に高周波電流を通じて被着体を発熱させる。

一定温度で一定時間熱圧縮したのち放冷し又は急冷して接着評価用試験片を作製した。なお、前記高周波加熱装置を用いて行なった主な被着

体は鉄の場合に限って行ない、その発熱昇温速度は常温から200℃まで2秒で到達出来、その後、同温度で一定に保持出来る装置である。

② 樹脂100g中のヒドロキシル基の当量数

樹脂のヒドロキシル価測定法である「無水酢酸-ピリジンのアセチル化法」[Ber., 34, 3354~3358(1901)]の方法より求めた値より算出した。

③ 熱可塑性エラストマーの結晶性の強弱

溶融時透明な熱可塑性エラストマーの単独常温状態での外観を観察し、極めて不透明に白濁固化しているものは強と表示し、わずかに半透明に白濁固化しているものは弱と表示した。

④ 接着強度

a) T型剥離強度試験

JIS K-6850に準ずる (引張りスピード 5cm/min)

b) 剪断剥離強度試験

JIS K-6854に準ずる (引張りスピード 50cm/min)

比較例

オリゴエステル(X-1)の合成

攪拌機、凝縮器(充填塔を含む)、温度計、窒素吹き込み管を備えた反応器中にジメチルテレフタル酸582部と1,4-ブタンジオール180部と1,6-ヘキサジオール348部および溶剤として高沸点芳香族溶剤である商品名ソルベッソ[®]100(沸点150~220℃の留分)(エッソ社製品)150部とを仕込み、加熱溶融し、エステル交換触媒として0.03%のテトラブトキシチタネートを加えて窒素気流中最終反応温度180℃まで昇温し、生成するメタノールを留出させ反応を行なった。生成するメタノールの留出開始から反応終了まで4時間であった。さらに同温度で減圧下に脱溶剤を行なった。得られたオリゴエステル(X-1)は末端ヒドロキシル基であり、ヒドロキシル価の測定から樹脂100g中のヒドロキシル基の当量数は0.414当量であり、又、末端基はメタノールの留出量、及び核磁気共鳴分析の結果からほとんど全てヒドロキシル基であった。故に重量平均重合度 \bar{n} が約1.6である重量平均分子量483のオリゴエステル(X-1)であった。

オリゴエステル(X-2)の合成

(X-1)の合成で用いたと同様の反応器中にジメチルテレフタル酸583部と1,6-ヘキサジオール354部とエチレングリコール25部と溶剤として混合キシレン200部とを仕込み、エステル化触媒として0.03%のテトラプロピオキシチタネートを加えて加熱溶融し、窒素気流中反応温度180~220℃で反応させ、生成する水、メタノールを留出しながら反応終了まで約10時間行なった。さらに反応温度を230℃まで昇温し、減圧下に脱溶剤と脱エチレングリコール反応を行なった。得られたオリゴエステル(X-2)はヒドロキシル価の測定から樹脂100g中のヒドロキシル基の当量数は0.013であり、末端基はほとんど全てヒドロキシル基で重量平均重合度 \bar{n} が約62である重量平均分子量15400のオリゴエステル(X-2)であった。

ポリエステルウレタンエラストマーの合成

オリゴエステル(X-1)、(X-2)および後述の実施例中で得た(A-1)をそれぞれ(X

— 1) の合成で用いたと同様の反応器中に仕込み加熱溶解し、表— A の実験番号(イ)～(ニ)に示す如き組成で、反応触媒としてパラトルエンスルホン酸の約 0.2～0.3 % の存在下に、ジイソシアナート化合物を連続滴下して加熱反応させて実験番号(イ)～(ニ)のポリエステルウレタンエラストマーを得た。

反応は窒素を吹き込みながら行ない、得られたポリエステルウレタンエラストマーはそれぞれ残留イソシアナート基の赤外線吸収スペクトルによる測定から、ほぼ定量的に反応が進行していることが認められ、かつアルファナート結合の生成は極めて少量しか認められなく、ゲルの発生はほとんど見られなかった。また、各々の樹脂の重量平均分子量を GPC 法(標準ポリスチレンにて検量線を得、その値から求めた値。以下ポリスチレン換算値と呼ぶ。)で測定した結果も合わせて表— A に記載した。

表 — A

実験番号 組成原料	イ	ロ	ハ	ニ
オリゴエステルの種類	(X-1)	(A-1)	(X-2)	(A-1)
ジイソシアナート化合物 反応モル比	2,4-TDI 1.020	同左 1.150	ハイレノW 0.98	B D I 0.95
重量平均分子量 (万)	13.2	75.0	7.1	1.5

〔註〕 2,4-TDI; 2,4-トリレンジイソシアナート
ハイレノW; ジシクロヘキシルメタンジイソシア
ナート、B D I; イソホロンジイソシアナート

ポリエーテルエステルウレタンエラストマーの合成

表— B の実験番号(付)、(ハ)に示す如き組成で P T M G とジイソシアナート化合物を (X-1) の合成で用いたと同様な反応器中で窒素を通じながら第 1 段の反応を行なって末端ジイソシアナートプレポリマーを含むジイソシアナート溶液を得た。このプレポリマーを含むジイソシアナート溶液の活性イソシアナート当量を知り、次いでオリゴエステル (X-1), (X-2) の必要量を採取し各々を滴下槽で加熱溶解し、表— B 記載の実験番号(付)、(ハ)に示す組成で滴下反応(2 段目反応)して実験番号(付)、(ハ)のポリエーテルエステルウレタンエラストマーを得た。なお表中樹脂の重量平均分子量は GPC 法(ポリスチレン換算値)で測定した結果である。

表 — B

実験番号 原料組成 反応		(付)	(ハ)
第 1 段	P T M G ジイソシアナート 化合物の種類	(MW=500) 2,4-TDI	(MW=1500) 2,4-TDI
	プレポリマー 中の P T M G 濃度%	25.0	82.0
第 2 段	オリゴエステルの種類 仕込反応 (—NCO/—OH) モル比	(X-1) 1.020	(X-2) 1.01
合成エラストマー中の 重量平均分子量 (万)		10.2	34.0
同 P T M G 変性量%		8.9	9.6

〔註〕 MW; 重量平均分子量

〔註〕 2,4-TDI; トリレンジイソシアナート

接着剤組成物の調整

表 A, B 記載の実験番号 (i) ~ (v) のそれぞれの熱可塑性エラストマーを用いて、表 - C の実験番号 (X 1) ~ (X 6) に示す如き割合でエポキシ樹脂を含む接着剤を加熱型小型ニーダーを用いて溶融混練し調整した。この接着剤溶融物を熱板上にセットされたテフロンシート上に採取し、100 ~ 130 μ m のフィルムとし接着試験に供した。なお、表中のエポキシ樹脂については後述の実施例中で説明したものである。

表 - C

主原料 実験番号	熱可塑性エラストマー 重量部	エポキシ樹脂 ※-1 重量部
X 1	実験番号(i)のエラストマー 100	エピコート1001 5
X 2	実験番号(o)のエラストマー 100	ブラクセルG 702 10
X 3	実験番号(v)のエラストマー 100	エピコート1004 3
X 4	実験番号(ii)のエラストマー 100	YDCN 220L 5
X 5	実験番号(ri)のエラストマー 100	エピコート1002 7
X 6	実験番号(v)のエラストマー 100	エピコート1002 2

又、後述の実施例中で得た表 1 ~ 2 記載の実験番号 (a), (c), (h) のそれぞれの熱可塑性エラストマーを用いて以下の表 - D の実験番号 (X 7) ~ (X 10) に示す如き割合でエポキシ樹脂を含む接着剤を加熱型小型ニーダーを用いて溶融混練し調整した。この接着剤溶融物を熱板上にセットされたテフロンシート上に採取し、100 ~ 130 μ m のフィルムとし接着試験に供した。

表 - D

主原料 実験番号	熱可塑性エラストマー 重量部	エポキシ樹脂 ※-1 重量部
X 7	実験番号(a)のエラストマー 100	エピコート1001 60
X 8	実験番号(c)のエラストマー 100	無添加
X 9	実験番号(h)のエラストマー 100	エピコート1004 0.2
X 10	実験番号(a)のエラストマー 100	無添加

試験結果は表 - E に記した。なお表 - E 中の記号の意味は後記実施例と同一である。

接着試験結果：0.5 mm のみがき鋼板を被着体として行った
(Fe/Fe JIS3141 SPCC-SB 0.5 t)

表 - E (熱板法を用いた結果) 比較例

接着剤組成物 (表C, D記載の実験番号)	評価項目	接着条件 加熱圧縮 時間(℃/秒)	接 着 強 度						備 考
			20℃		70℃		-20℃		
			T型剥離 (kg/inch)	剪断剥離 (kg/cm)	T型剥離 (kg/inch)	剪断剥離 (kg/cm)	T型剥離 (kg/inch)	剪断剥離 (kg/cm)	
(X1)		(220/20)	6.0	鋼板材破	2.5	80	2.5	110	耐熱性不良 接着性不良 同上
(X2)		(230/20)	0.5	145	1.5	65	—	—	
(X3)		(230/10)	0.5	26	0.2	15	—	—	
(X4)		(200/ 5)	2.7	87	1.3	28	4.1	135	剛性力小さい 耐熱性不良 接着性不良
(X5)		(230/10)	0.4	140	2.2	63	0.2	147	
(X6)		(230/20)	1.5	45	1.3	5	3.3	28	
(X7)		(220/15)	0.2	66	—	0.5	—	—	剛性力小さい 信頼性不良 ※-A
(X8)		(220/15)	20.3	鋼板材破	12.5	64	2.0	鋼板材破	
(X9)		(230/20)	26.3	103	14.5	52	3.5	148	
(X10)		(220/ 5)	22.5	鋼板材破	16.2	70	3.0	鋼板材破	

〔註〕

※-A：接着信頼性不良

(X 8) ~ (X 10) の接合物を 40℃ 温水浸漬 / 240 時間行なって強度保持率を測定した所
強度保持率は +5% ~ +15% と著しく低下していた。

実施例

オリゴエステル(A-1)の合成:

攪拌機、凝縮器(充填塔を含む)、温度計、窒素吹き込み管を備えた反応器中にジメチルテレフタル酸582部と1,4-ブタンジオール97部と1,6-ヘキサジオール297部および溶剤として高沸点芳香族溶剤である商品名ソルベッソ[®]150(沸点180~218℃の留分)(エッソ社製品)100部とを仕込み、加熱溶融し、エステル交換触媒として0.05%のテトラブトキシチタネートを加えて窒素気流中最終反応温度220℃まで昇温し、生成するメタノールを留出しながら反応を行なった。生成するメタノールの留出開始から反応終了まで6時間であった。さらに同温度で減圧下に脱溶剤を行なった。得られたオリゴエステル(A-1)は結晶性(白色不透明)を示し、末端ヒドロキシル基であり、ヒドロキシル価の測定から樹脂100g中のヒドロキシル基の当量数は0.16当量であり、又、末端基はメタノールの留出量、及び核磁気共鳴分析の結果からほとんど

基の当量数は0.115であり、末端基はほとんど全てヒドロキシル基で重量平均重合度 n が約4.4である重量平均分子量1740のオリゴエステル(A-2)であった。

製造例 3.

オリゴエステル(A-3)の合成

(A-1)の合成で用いたと同様の反応器中にテレフタル酸664部とイソフタル酸133部と1,4-ブタンジオール270部と1,5-ペンタンジオール31部と1,6-ヘキサジオール236部および溶剤としてキシレン200部とを仕込み、加熱溶融し、エステル化触媒として0.1%のテトラブトキシチタネートを加えて窒素気流中最終反応温度230℃まで昇温し、生成する水を留出しながら反応終了まで16時間行なった。さらに減圧下に脱溶剤を行なった。得られたオリゴエステル(A-3)は結晶性(白色不透明)を示し、ヒドロキシル価の測定から樹脂100g中のヒドロキシル基の当量数は0.079であり、末端基はほとんど全てヒドロキシル基で重量平均重合度 n が約

全てヒドロキシル基であった。故に重量平均重合度 n が約4.6である重量平均分子量1250のオリゴエステル(A-1)であった。

製造例 2.

オリゴエステル(A-2)の合成

(A-1)の合成で用いたと同様の反応器中にビスヒドロキシエチルテレフタレート(テレフタル酸とエチレンオキサイドの付加物)475部とスピログリコール408部とジメチルテレフタル酸485部とアジピン酸73部および溶剤として高沸点芳香族溶剤である商品名ソルベッソ[®]100(沸点150~220℃の留分)(エッソ社製品)150部とを仕込み、加熱溶融し、エステル化触媒として0.05%のテトラプロピオキシチタネートを加えて窒素気流中最終温度230℃まで昇温し、生成する水、メタノールを留出しながら反応終了まで10時間行なった。さらに同温度で減圧下に脱溶剤を行なった。得られたオリゴエステル(A-2)は結晶性(白色不透明)を示し、ヒドロキシル価の測定から樹脂100g中のヒドロキシル

12.0である重量平均分子量2530のオリゴエステル(A-3)であった。

オリゴエステル(B-1)の合成

オリゴエステル(A-1)500部と無水コハク酸40部を(A-1)の合成で用いたと同様の反応器中に仕込み、150℃で4時間加熱溶融混合して、無水コハク酸の消失を赤外線吸収スペクトルで確認し、結晶性のオリゴエステル(B-1)を得た。酸価の測定から樹脂100g中のカルボキシル基の当量数は0.138当量であり、重量平均分子量1450の末端カルボキシル基のオリゴエステル(B-1)であった。

製造例 5.

オリゴエステル(B-2)の合成

オリゴエステル(A-3)500部とアジピン酸28.9部を(A-1)の合成で用いたと同様の反応器中に仕込み、窒素気流中反応温度220℃で4時間脱水反応して、結晶性のオリゴエステル(B-2)を得た。樹脂100g中のヒドロキシル基の当量数は0.001及びカルボキシル基の当量

数が0.070当量平均分子量2817の末端がほゞカルボキシル基のオリゴエステル(B-2)であった。

ポリエステルウレタンエラストマーの合成

結晶性オリゴエステル(A-1)、(A-2)、(A-3)をそれぞれ(A-1)の合成で用いたと同様の反応器中に仕込み加熱熔融し、表-1の実験番号(a)~(e)に示す如き組成で、使用したオリゴエステルのヒドロキシル当量数に対して(表-1記載の如き)1.00~1.05モル%のイソシアナートに相当するジイソシアナート化合物を、反応触媒としてドデシルベンゼンスルホン酸の約0.3~0.5%の存在下に、連続滴下して加熱反応させて実験番号(a)~(e)のポリエステルウレタンエラストマーを得た。

反応は窒素を吹き込みながら行ない、得られたポリエステルウレタンエラストマーはそれぞれ残留イソシアナート基の赤外線吸収スペクトルによる測定から、ほぼ定量的に反応が進行していることが認められ、かつアルファナート結合の生成は

極めて少量しか認められなく、ゲルの発生はなかった。また、各々の樹脂の重量平均分子量をGPC法(ポリスチレン換算値)で測定した結果も合わせて表-1に記載した。

表 - 1

実験番号 組成原料	a	b	c	d	e
オリゴエステルの種類	(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-1)	(A-1)
ジイソシアナート化合物 反応モル比	2,4-TDI 1.030	HMDI 1.025	B DI 1.00	ハイレ/W 1.050	B DI 1.00
重量平均分子量 (万)	18.5	27.8	5.4	33.8	6.5
結晶性の強弱	弱	強	弱	強	弱

〔註〕 2,4-TDI; 2,4-トリレンジイソシアナート、
ハイレ/W; ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、
HMDI; ヘキサメチレンジイソシアナート、
BDI; イソネロンジイソシアナート、

ポリエーテルエステルウレタンエラストマーの合成

表-2の実験番号(f)~(j)に示す如き組成でPTMGとジイソシアナート化合物を(A-1)の合成で用いたと同様な反応器中で窒素を通じながら第1段の反応を行なって末端ジイソシアナートプレポリマーを得た。このプレポリマーの活性イソシアナート当量を知り、次いでオリゴエステル(A-1)、(A-2)、(A-3)の前記プレポリマーのイソシアナート当量数に合わせた量を採取した各々を滴下槽で加熱溶解し、表-2記載の実験番号(f)~(j)に示す組成で滴下反応(2段目反応)して実験番号(f)~(j)のポリエーテルエステルウレタンエラストマーを得た。また、各々の樹脂の重量平均分子量をGPC法(ポリスチレン換算値)で測定し、併せて表-2に記載した。

表 - 2

実験番号 原料組成		(f)	(g)	(h)	(i)	(j)
第1段	PTMG	(MW=500)	(MW=1000)	(MW=1500)	(MW=1000)	(MW=2000)
	ジイソシアナート化合物の種類	2,4-TDI	2,4-TDI	2,4-TDI	ハイレノW	B D I
	プレポリマー中のPTMG濃度(%)	53.2	53.7	50.3	63.0	52.0
第2段	オリゴエステルの種類	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-3)	(A-2)
	仕込反応(-NCO/-OH)モル比	1.022	1.015	1.04	1.00	1.010
	合成エラストマー中の 重量平均分子量(万)	19.6	14.7	22.5	6.1	9.7
	同PTMG実性量(%)	18	15	12.5	20.2	16.5
	同結晶性の強弱	弱	弱	弱	強	強

〔註〕 2,4-TDI ; トリレンジイソシアナート

ハイレノW ; ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート

B D I ; イソホレンジイソシアナート

PTMG ; ポリテトラメチレングリコール(分子量(MWで表示)は重量平均分子量を表す)

ポリエステルエーテルアミドエラストマーの合成

ポリエーテルエステルウレタンエラストマーの合成と同様にしてPTMGと過剰当量のジイソシアナート化合物より末端ジイソシアナート基を有するプレポリマーを得た(第1段反応)。ついで末端カルボキシル化オリゴエステル(B-1)、(B-2)と前記プレポリマーを少量のナトリウムアルコール触媒の存在下で反応させて(第2段反応)、実験番号(k)~(n)の比較的結晶性の強いポリエステルエーテルアミドエラストマーを得た。なおプレポリマーのイソシアナートモル数とオリゴエステルのカルボキシル基モル数は表3のとおりとした。反応はN-メチルピロリドンを溶媒として使用し、窒素を通じながら行い、脱炭酸ガス反応が主体として起こり、赤外線吸収スペクトルの測定から結晶性セグメントと非結晶セグメントはポリアミド結合とウレタン結合で結合されている事が測定された。又、イソシアナートプレポリマーはすべてポリアミド結合が主体で反応が進んだ事も判明した。なお得られた前記エラストマー

溶液はメタノール中に滴下し析出、乾燥をさせる方法で精製してその後の実験に供した。得られた各々の樹脂の重量平均分子量をGPC法(ポリスチレン換算値)から求めた結果も併せて表-3に記載した。

表 - 3

実験番号 原料組成 反応		(k)	(l)	(m)	(n)
第1段	P T M G	(MW=800)	(MW=1350)	(MW=800)	(MW=1350)
	ジイソシアナート化合物の種類	2,4-TDI	2,4-TDI	ハイレンW	B D I
	プレポリマー中のPTMG濃度%	57.9	51.5	66.5	67.9
第2段	オリゴエステルの種類	(B-1)	(B-1)	(B-2)	(B-2)
	仕込反応(-NCO/-COOH)モル比	1.030	1.055	1.040	1.045
	合成エラストマー中の 重量平均分子量 (万)	5.3	7.4	5.8	6.7
	同 P T M G 変性量 (%)	17.5	12	21.5	22.5
	同 結 晶 性 の 強 弱	強	強	強	強

〔註〕 2,4-TDI ; トリレンジイソシアナート

ハイレンW ; ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート

B D I ; イソホロンジイソシアナート

P T M G ; ポリテトラメチレングリコール (分子量 (MWで表示) は重量平均分子量を表す)

接着剤組成物の調整及び評価結果

表-1～3記載の実験番号(a)～(n)のそれぞれの熱可塑性エラストマーを用いて、表-4の実験番号(1)～(6)に示す割合でエポキシ樹脂を、又実験番号(7)～(12)についてはさらにシランカップリング剤を含む接着剤を調整した。表-4記載の実験番号(1)～(6)についての接着剤組成物は、小型の押し出し機(スクリーワー径40mmφ)とTダイを用いて押し出し温度170～190℃にて混合溶融押し出して70μm±10μmのフィルムとすることにより作製した。

又、表-4記載の実験番号(7)～(12)についての接着剤組成物は、実験番号(7)～(12)で示す熱可塑性エラストマーを約100～130℃でジメチルホルムアミドとクロロホルムの1:1混合溶剤にて加温溶解して、離型紙の上にバーコーターを用いて塗付し、さらに100℃真空乾燥して50μm±10μmのフィルムとすることにより作製した。

又、表-4記載の実験番号(13)～(17)についての接着剤組成物は、ジメチルホルムアミドとクロロホルムの1:1混合溶剤を用いてそれぞれ表-4記載の実験番号(13)～(17)の熱可塑性エラストマー、エポキシ樹脂、シランカップリング剤、(実験番号(14)はさらに潜在性エポキシ硬化剤としてアジピン酸ジヒドラジド5部、エポキシ硬化促進剤として3-パラークロロフェニル-1,1-ジメチル尿素2部を含む。実験番号(17)はエポキシ硬化剤としてドデカンジカルボン酸2部を含む。)を溶解又は分散(潜在性エポキシ硬化剤、エポキシ硬化促進剤を含む系では分散した系)し、固形分30%の接着剤溶液とすることにより調整した。

ルムの1:1混合溶剤を用いてそれぞれ表-4記載の実験番号(13)～(17)の熱可塑性エラストマー、エポキシ樹脂、シランカップリング剤、(実験番号(14)はさらに潜在性エポキシ硬化剤としてアジピン酸ジヒドラジド5部、エポキシ硬化促進剤として3-パラークロロフェニル-1,1-ジメチル尿素2部を含む。実験番号(17)はエポキシ硬化剤としてドデカンジカルボン酸2部を含む。)を溶解又は分散(潜在性エポキシ硬化剤、エポキシ硬化促進剤を含む系では分散した系)し、固形分30%の接着剤溶液とすることにより調整した。

表 - 4

主原料 実施例番号	熱可塑性エラストマー	エポキシ樹脂 ※-1	シランカップリング 剤※-2
(1)	実施例番号(a)のエラストマー 100	エポコート1001 5	
(2)	" (b)の " 100	" 1002 10	
	" (c)の " 50		
(3)	" (d)の " 50	ブラクセルG702 5	
	" (e)の " 90		
(4)	" (f)の " 10	エポコート1007 20	
(5)	" (g)の " 100	ブラクセルG401 6	
(6)	" (h)の " 100	エポコート1002 4.5	
(7)	" (a)の " 50		
	" (g)の " 40	エポコート1004 10	
	" (k)の " 10	YDCN-220L 3	KBM-403 2.0
(8)	" (i)の " 100	エポコート1001 6	KBM-603 6.5
(9)	" (j)の " 100	YDCN-220H 5	SH-6032 2.0
	" (l)の " 50		
(10)	" (n)の " 50	エポコート1007 30	SH-6062 1.5
(11)	" (a)の " 100	エポコート1007 10	KBM-403 1.0
(12)	" (e)の " 100	YDCN-220H 7.5	KBM-403 3.5
	" (k)の " 80		
(13)	" (i)の " 20	エポコート1001 15	KBM 403 2.0
(14)	" (h)の " 100	ブラクセルG401 10	KBM502 1.0
(15)	" (b)の " 100	YDCN-220L 5	KBM403 3.0
(16)	" (n)の " 100	EPPN-201 40	KBM 403 2.0
	" (a)の " 80	YDCN-220L 5	
(17)	" (i)の " 20	エポコート1002 15	KBM 403 2.0

〔註〕 ※-1

エポキシ樹脂名	メーカー名	分 類	エポキシ当量	平均分子量
エポコート1001	油化シエル	ビスフェノールA型EP樹脂	450-500	900
エポコート1002	"	"	600-700	1060
エポコート1004	"	"	875-915	1600
エポコート1007	"	"	1750-2200	2900
ブラクセルG401	ダイセル化学	ビスフェノールA型EP樹脂 のε-カプロラクトン付加物	1100-1400	2500
ブラクセルG702	"	"	3300-4000	6900
YDCN-220L	東都化成	0-クレノールノボラック型EP樹脂	210-240	1150
YDCN-220H	"	"	"	1700
EPPN-201	日本化薬	フェノールノボラック型EP樹脂	175-195	1000

※-2 ; シランカップリング剤

信越 シリコン製品 KBM-403 ; γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
 " KBM-602 ; N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン
 " KBM-603 ; N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン
 東レ シリコン製品 SH-6032 ; N-β(N-ビニルベンジルアミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩
 " SH-6062 ; γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン

表-4記載の各種接着剤を用いて、前記した方法で各種被着体に対して行なった接着評価結果を表-5及び表-6に記載する。

なお溶剤型の場合には、あらかじめ被着体に塗付後、減圧乾燥(100℃付近)して試験に供した。又、表-5及び表-6に記載の各被着体はトリクレンにて脱脂を行なって接着した。特にφ280のサンドペーパーにて被着体表面を粗面とするいわゆるサンディング処理を併用した前処理を行なったものについては、接着条件の項にSと表示した。又表中、材破とあるのは剥離強度が大であったため被着体が破損したことを意味する。

表-5 (熱板法を用いた結果)

接着剤組成物 (表4記載の 実験番号)	被着体 (内寸)	接着条件 加熱時間(℃分)	接 着 強 度					
			20℃		70℃		-20℃	
			T型剥離 (kg/inch)	剪断剥離 (kg/cm)	T型剥離 (kg/inch)	剪断剥離 (kg/cm)	T型剥離 (kg/inch)	剪断剥離 (kg/cm)
(1)	Fe/Fe J180-3141 SPCC-8鋼板 (0.5mm)	(220/5)	23.0	鋼板材破	19.5	75	4.5	鋼板材破
(2)		(230/20)	21.5	同上	14.3	87	3.0	同上
(3)		(220/10)	17.5	148	10.5	77	3.6	同上
(6)		(230/5)	28.5	110	17.0	63	8.5	148
(7)		(230/5)	23.5	鋼板材破	12.5	72	5.8	145
(10)		(200/20)	22.5	同上	20.5	78	4.8	鋼板材破
(14)		(220/15)	20.5	148	16.4	81	12.5	同上
(16)		(240/5)	11.5	145	6.5	115	9.5	同上
(1)	Al/Al J18 H-4000 A-1080P (0.5mm)	(220/5)	15.5	98	11.3	58	3.2	アルミ材破
(5)		(230/10)	14.5	70	10.5	49	6.5	115
(10)		(250/5)	10.5	55	6.5	23	5.7	102
(17)		(230/5)	14.9	88	12.8	75	8.5	アルミ材破
(1)	プレコート鋼板 第-3 (0.5mm)	(200/5)	39.0	鋼板材破	37.3	135	20.5	鋼板材破
(4)		(220/20)	37.5	同上	14.0	85	26.0	同上
(5)		(220/10)	33.0	同上	32.5	127	23.4	同上
(7)		(220/5)	32.1	同上	29.0	122	22.5	同上
(8)		(200/10)	43.0	同上	23.0	95	26.5	同上
(9)		(200/10)						
(13)		S処理 (230/5)	47.0	同上	29.0	115	27.5	同上
(15)	FRP/Fe(SFCC-8D) (5mm)/(0.5mm)	(220/10)	20.5	135	10.5	45	7.0	105
		S処理	35.0	鋼板材破	22.5	96	6.5	鋼板材破
(12)	ガラスエポキシ接着剤/ ポリマロワム(16/0.1mm)	(180/10)		フィルム 材破	同左	同左	同左	同左
(12)	紙フェノール樹脂/ 銅箔(16/0.07mm)	(200/5)		銅箔 材破	同左	同左	同左	同左
(1)	硬質接着剤/Fe(SFCC) (2/0.5mm)	(220/5)		塩ビ 材破	同左	同左	同左	同左
(1)	ポリキマステニス箔 (0.5/0.1mm)	(230/15)	11.0	ステンレス箔 材破	8.5	ステンレス箔 材破	4.0	ステンレス箔 材破
(11)	ガラス/ガラス (1.0/1.0mm)	(200/10)	-	ガラス 材破	-	ガラス 材破	-	ガラス 材破

表 - 6 (高周波加熱法を用いた結果)

接着剤組成物 (表4記載の 実験番号)	被着体 (内厚み)	接着条件 加熱圧縮 時間(℃/秒)	接 着 強 度					
			20℃		70℃		-20℃	
			T型剥離 (kg/inch)	剪断剥離 (kg/cm)	T型剥離 (kg/inch)	剪断剥離 (kg/cm)	T型剥離 (kg/inch)	剪断剥離 (kg/cm)
(4)	Fe/Fe JISG-3141 SPCC-5B鋼板 (0.5mm)	(220±10℃/5)	21.0	鋼板材破	14.5	80	3.5	139
(5)		(230±7/5)	26.5	同上	17.0	73	7.8	鋼板材破
(9)		(230±10/5)	25.5	同上	12.0	55	7.0	148
(12)		(230±10/5)	27.5	同上	17.5	77	8.0	鋼板材破
(15)		(230±10/5)	14.4	140	5.5	60	2.5	110
(1)	プレコート鋼板 ※-4 (0.5mm)	(230±10/5)	25.0	鋼板材破	22.0	104	塗膜材破	鋼板材破
(6)		S処理 ()	32.0	鋼板材破	26.5	92	同上	同上
(13)		S処理	18.0	94	7.0	37	同上	135

※-3: 0.5mm 厚リン酸亜鉛処理鋼板にポリエステル(プライマー及びトップ)塗料20μを塗ったプレコート鋼板。(塗膜面同志の接着)

※-4: 0.5mm 厚リン酸亜鉛処理鋼板にアクリルトップ塗料20μを塗ったプレコート鋼板。(塗膜面同志の接着)

本接着剤は、表-5及び表-6記載のFe/Fe接着したものと同じ接着剤、同じ条件で得た試験片をさらに高温(80℃)の状態試験したものは、平均値でT型剥離強度が7~12kg/inchの範囲であり、且つ耐温水(40℃)浸漬試験の240時間浸漬後のそれぞれの剥離強度保持率はシランカップリング剤が無い系では+40~70%、シランカップリング剤を含む系では+65~95%の保持率を示した。又、前記同条件で得た剪断剥離測定試験片を30kg/cmの応力下で-20℃/40分→+65℃/40分の応力下寒熱サイクルの試験を行なったところ、クリープ現象は無く、強度保持率は+98%以上を有していた。

3-6 発明の効果——本発明の構造用接着剤の

効果としては、前記した本発明の熱可塑性高分子エラストマーの持つ優れた剛性と優れた可撓性、熱的性質(高温熱時には流動性を持ち、冷時には固化する性質)、親和性、さらにエポキシ樹脂の持つ反応性、接着向上作用、接着剤の耐熱向上作用、等の相乗効果により、秒単位で各種材料に容易に接着可能であり耐久性に優れた構造用としての接着剤として使用できる、ということができ、以下の様な用途に使用出来る。

本発明の構造用接着剤の用途は、特に制約するものではないが、金属材料の接着などに好適である。すなわち、鉄、アルミ、ブリキ、ステンレス、鉛、銅などの金属の接着に最適であり、その他前記金属材料とFRP又はプラスチック材料、例えばポリエステル、アクリル、アクリロニトリル、ブタジエンスチレン共重合体、エポキシ樹脂、ナイロン樹脂、ポリカーボネート樹脂、フェノール樹脂、塩化ビニール樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのプラスチック成型材料の接着、及び前記金属材料

とプラスチックゴム材料、例えば塩化ビニールゴム、ニトリルゴム、アクリルゴム、ウレタンゴムなどのゴム材料の接着やプラスチック塗装プレコート鋼板、セラミック、ガラス、布、木材などの接着用途にも使用出来る。

特許出願人 三井東圧化学株式会社